

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 987 002 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
22.03.2000 Patentblatt 2000/12

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **A61K 7/00**, A61K 7/32,  
A61K 7/48, A61K 9/10

(21) Anmeldenummer: 99116870.9

(22) Anmeldetag: 06.09.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 18.09.1998 DE 19842730

(71) Anmelder:  
**Beiersdorf Aktiengesellschaft**  
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:  
• Gers-Barlag, Heinrich, Dr.  
25495 Kummerfeld (DE)  
• Müller, Anja  
23843 Rümpel (DE)

(54) **Emulgatorfreie feindisperse Systeme vom Typ Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl**

(57) Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthaltend

- (1) eine Ölphase, die mindestens ein Wachs und/oder ein Ölverdickungsmittel enthält,
- (2) eine Wasserphase,
- (3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die

- a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die
- b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen und sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind und die
- c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind und

- (4) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren.

**EP 0 987 002 A2**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft emulgatorfreie feindisperse Systeme vom Typ Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl, bevorzugt als kosmetische oder dermatologische Zubereitungen.

5 [0002] Unter Emulsionen versteht man im allgemeinen heterogene Systeme, die aus zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Flüssigkeiten bestehen, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. In einer Emulsion ist eine der beiden Flüssigkeiten in Form feinsten Tröpfchen in der anderen Flüssigkeit dispergiert.

[0003] Sind die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl und liegen Öltröpfchen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion, z. B. Milch). Der Grundcharakter einer O/W-Emulsion ist durch  
10 das Wasser geprägt. Bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion, z. B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei der Grundcharakter hier durch das Öl bestimmt wird.

[0004] Um die dauerhafte Dispergierung einer Flüssigkeit in einer anderen zu erreichen, ist bei Emulsionen im herkömmlichen Sinn der Zusatz einer grenzflächenaktiven Substanz (Emulgator) notwendig. Emulgatoren weisen einen amphiphilen Molekülaufbau auf, bestehend aus einem polaren (hydrophilen) und einem unpolaren (lipophilen) Molekülteil, die räumlich voneinander getrennt sind. In einfachen Emulsionen liegen in der einen Phase feindisperse, von einer Emulgatorhülle umschlossene Tröpfchen der zweiten Phase (Wassertröpfchen in W/O- oder Lipidvesikel in O/W-Emulsionen) vor. Emulgatoren setzen die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen herab, indem sie an der Grenzfläche zwischen beiden Flüssigkeiten angeordnet sind. Sie bilden an der Phasengrenze Öl/Wasser Grenzflächenfilme aus, wodurch dem irreversiblen Zusammenfließen der Tröpfchen entgegengewirkt wird. Zur Stabilisierung von Emulsionen werden häufig Emulgatorgemische verwendet.  
20

[0005] Herkömmliche Emulgatoren können entsprechend ihrem hydrophilen Molekülteil in ionische (anionische, kationische und amphotere) und nichtionische untergliedert werden:

- Das wohl bekannteste Beispiel eines anionischen Emulgators ist die Seife, als die man gewöhnlich die wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsalze der gesättigten und ungesättigten höheren Fettsäuren bezeichnet.
- Wichtige Vertreter der kationischen Emulgatoren sind die quartären Ammonium-Verbindungen.
- Der hydrophile Molekülteil nichtionischer Emulgatoren besteht häufig aus Glycerin, Polyglycerin, Sorbitanen, Kohlenhydraten bzw. Polyoxyethylenglykolen und ist meistens über Ester- und Etherbindungen mit dem lipophilen Molekülteil verknüpft. Dieser besteht üblicherweise aus Fettalkoholen, Fettsäuren oder Isofettsäuren.

30 Durch Variation der Struktur und der Größe des polaren und des unpolaren Molekülteils lassen sich Lipophilie und Hydrophilie von Emulgatoren in weiten Grenzen verändern.

[0006] Entscheidend für die Stabilität einer Emulsion ist die richtige Auswahl der Emulgatoren. Dabei sind die Charakteristiken aller im System enthaltenen Stoffe zu berücksichtigen. Betrachtet man z. B. Hautpflegeemulsionen, so  
35 führen polare Ölkomponenten und beispielsweise UV-Filter zu Instabilitäten. Neben den Emulgatoren werden daher noch andere Stabilisatoren verwendet, die beispielsweise die Viskosität der Emulsion erhöhen und/oder als Schutzkolloid wirken.

[0007] Emulsionen stellen einen wichtigen Produkttyp im Bereich kosmetischer und/oder dermatologischer Zubereitungen dar.

40 [0008] Kosmetische Zubereitungen werden im wesentlichen zur Hautpflege benutzt. Hautpflege im kosmetischen Sinn ist in erster Linie, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z.B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z.B. Wasser, natürliche Fette, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird. Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen  
45 kommen.

[0009] Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliches Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.

50 [0010] Kosmetische Zubereitungen werden auch als Desodorantien verwendet. Solche Formulierungen dienen dazu, Körpergeruch zu beseitigen, der entsteht, wenn der an sich geruchlose frische Schweiß durch Mikroorganismen zer setzt wird.

[0011] Medizinische topische Zusammensetzungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur eindeutigen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z.B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).  
55

[0012] An sich ist die Verwendung der üblichen Emulgatoren in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf

Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen.

[0013] So ist beispielsweise bekannt, daß bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren, aber auch durch verschiedene Fette und gleichzeitige Exposition von Sonnenlicht ausgelöst werden. Solche Lichtdermatosen werden auch "Mallorca-Akne" genannt. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Menge an üblichen Emulgatoren auf ein Minimum, im Idealfall sogar vollständig zu reduzieren.

[0014] Eine Reduktion der benötigten Emulgatormenge kann z. B. erreicht werden, wenn ausgenutzt wird, daß feinstverteilte Feststoffteilchen eine zusätzlich stabilisierende Wirkung haben. Dabei kommt es zu einer Anreicherung des festen Stoffes an der Phasengrenze Öl/Wasser in Form einer Schicht, wodurch Zusammenfließen der dispersen Phasen verhindert wird. Von wesentlicher Bedeutung sind dabei nicht die chemischen, sondern die Oberflächeneigenschaften der Feststoffpartikel.

[0015] Pickering stellte um 1910 erstmals Paraffin-Wasser-Emulsionen her, die nur durch den Zusatz verschiedener Feststoffe wie basisches Kupfersulfat, basisches Eisensulfat oder andere Metallsulfate stabilisiert wurden. Diese Art von Emulsionen wird daher auch als Pickering-Emulsion bezeichnet.

[0016] Sozusagen die Urformen von Pickering-Emulsionen tauchten zunächst als unerwünschte Nebeneffekte bei unterschiedlichen technischen Prozessen auf, wie z. B. bei der sekundären Erdölförderung, der Extraktion von Bitumen aus Teersand und anderen Trennungsvorfahren, an denen zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten und feine, dispergierte Feststoffpartikel beteiligt sind. Im allgemeinen handelt es sich hierbei um W/O-Emulsionen, die durch mineralische Feststoffe stabilisiert werden. Dementsprechend stand die Untersuchung entsprechender Systeme, wie z. B. der Systeme Öl-Wasser-Ruß oder Öl-Wasser-Schieferstaub zunächst im Mittelpunkt der Forschungsaktivitäten.

[0017] Grundlegende Untersuchungen haben dabei gezeigt, daß ein Charakteristikum für eine Pickering-Emulsion ist, daß die Feststoffpartikel an der Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen angeordnet sind und dort sozusagen eine mechanische Barriere gegen die Vereinigung der Flüssigkeitströpfchen bilden.

[0018] Eine relativ neue technische Entwicklung ist es, Pickering-Emulsionen als Grundlage für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen zu verwenden.

[0019] Eine Möglichkeit, eine Feststoffstabilisierung im Sinne einer Pickering-Emulsion in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung vorzunehmen, ist nach May-Alert (*Pharmazie in unserer Zeit*, 15. Jahrg. 1986, Nr 1, 1-7) beispielsweise, Emulgatormischungen zu verwenden, die sowohl anionische als auch kationische Tenside enthalten. Da beim Zusammengeben von Anion- und Kationtensiden immer unlösliche, elektroneutrale Verbindungen ausfallen, läßt sich durch gezieltes Ausfällen dieser neutralen Tenside in der Grenzfläche Öl/Wasser eine zusätzliche Feststoffstabilisierung erreichen.

[0020] Darüber hinaus beschreibt die Europäische Offenlegungsschrift 0 686 391 Emulsionen vom Typ Wasser-in-Öl, die frei von oberflächenaktiven Substanzen sind und nur durch Feststoffe stabilisiert werden. Zur Stabilisierung werden hier sphärische Polyalkylsilsesquioxan-Partikel eingesetzt, die einen Durchmesser von 100 nm bis zu 20 µm haben. Diese Emulsionen können nach dem oben gesagten als Pickering-Emulsionen bezeichnet werden.

[0021] Pickering-Emulsionen werden durch den Einsatz von geeigneten Feststoffen bzw. Pigmenten stabilisiert. Allerdings haben die Zubereitungen des Standes der Technik im allgemeinen den Nachteil, daß sie auf einen engen Anwendungsbereich oder eine begrenzte Einsatzstoffauswahl begrenzt sind, da sie sich nur auf diese Weise stabil formulieren lassen. Für einige Bereiche der Kosmetik (z. B. für den Bereich der Gesichtspflege) weisen Pickering-Emulsionen des Standes der Technik unbefriedigende kosmetische Eigenschaften auf.

[0022] Aufgabe war daher, den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen. Insbesondere sollten kosmetische und dermatologische Grundlagen für kosmetische und dermatologische Zubereitungen zur Verfügung gestellt werden, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

[0023] Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Produkte mit einer möglichst breiten Anwendungsvielfalt zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise sollten Grundlagen für Zubereitungsformen wie Reinigungsemulsionen, Gesichts- und Körperpflegezubereitungen oder Deodorantien, aber auch ausgesprochen medizinisch-pharmazeutische Darreichungsformen geschaffen werden, zum Beispiel Zubereitungen gegen Akne und andere Hauterscheinungen.

[0024] Es war erstaunlich und für den Fachmann in keiner Weise vorauszusehen, daß Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthaltend

50

- (1) eine Ölphase, die mindestens ein Wachs und/oder ein Ölverdickungsmittel enthält,
- (2) eine Wasserphase,
- (3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die

55

- a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die
- b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen und sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind und die
- c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind und

(4) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

- 5 [0025] Es ist erfindungsgemäß besonders vorteilhaft, wenn die Zubereitungen deutlich weniger als 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren enthalten bzw. sogar gänzlich emulgatorfrei sind.
- [0026] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind in jeglicher Hinsicht überaus befriedigende Präparate, die gegen- über herkömmlichen Pickering-Emulsionen eine deutlich höhere Stabilität haben und daher insbesondere geeignet sind, um als Grundlage für Zubereitungsformen mit vielfältigen Anwendungszwecken zu dienen. Insbesondere W/O-Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind erstaunlicherweise ausgesprochen stabil.
- 10 [0027] Zudem zeichnen sich die erfindungsgemäßen Zubereitungen durch eine ausgezeichnete Hautverträglichkeit aus. Ferner war erstaunlich, daß erfindungsgemäße Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorlie- gen, eine höhere Wirksamkeit zeigen als übliche Sonnenschutzformulierungen.
- [0028] Während Zubereitungen des Standes der Technik bereits mit einem Pigmentgehalt von 1 Gew.-% ein stumpfes Gefühl nach ihrer Anwendung auf der Haut erzeugen, das mit höheren Pigmentkonzentrationen noch zunimmt, hinter- lassen die erfindungsgemäßen Zubereitungen überraschend keinen trockenen oder stumpfen Eindruck auf der Haut, sondern zeigen vielmehr hervorragende kosmetische Eigenschaften.
- 15 [0029] Zwar kennt der Stand der Technik neben Pickering-Emulsionen emulgatorfreie, feindisperse kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, die im allgemeinen als Hydrodispersionen bezeichnet werden und welche Dispersio- nen einer flüssigen, halbfesten oder festen inneren (diskontinuierlichen) Lipidphase in einer äußeren wäßrigen (konti- nuierlichen) Phase darstellen. Allerdings konnte der Stand der Technik nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen.
- 20 [0030] Bei Hydrodispersionen einer flüssigen Lipidphase in einer äußeren wäßrigen Phase kann die Stabilität bei- spielsweise dadurch gewährleistet werden, daß in der wäßrigen Phase ein Gelgerüst aufgebaut wird, in welchem die Lipidtröpfchen stabil suspendiert sind.
- 25 [0031] Die Deutsche Offenlegungsschrift 44 25 268 beschreibt stabile feindisperse, emulgatorfreie kosmetische oder dermatologische Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser, die neben einer Öl- und einer Wasserphase einen oder meh- rere Verdicker aus der Gruppe der Acrylsäurepolymere, Polysaccharide und deren Alkylether enthalten, wobei für diese Verdicker eine Grenzflächenspannungserniedrigung nicht meßbar sein darf.
- [0032] Basierend auf ähnlichen Hydrodispersionen werden in der Deutschen Offenlegungsschrift 43 03 983 kosme- tische oder dermatologische Lichtschutzformulierungen offenbart, die im wesentlichen frei von Emulgatoren sind, wobei in die Lipidphase der Hydrodispersion anorganische Mikropigmente eingearbeitet sind, die als UV-Filtersubstan- zen dienen.
- 30 [0033] O/W-Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung hingegen sind erhältlich, indem man erfin- dungsgemäße, für die Herstellung von O/W-Pickering-Emulsionen geeignete amphiphile Partikel zunächst in der Was- serphase dispergiert und die Wasserphase anschließend mit der Fettphase vereinigt. Erfindungsgemäße W/O-Pickering-Emulsionen sind dagegen durch Dispergieren von erfindungsgemäßen, für die Herstellung von W/O-Picke- ring-Emulsionen geeigneten amphiphilen Partikeln in der Fettphase erhältlich.

#### Wachse:

- 40 [0034] Nach Festlegung der Deutschen Gesellschaft für Fettwirtschaft (*Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 76, 135 [1974]) werden zur Kennzeichnung des Begriffes „Wachs“ in der Regel die mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Wachse, welche für ihre Verwendung maßgebend sind, herangezogen, während für die Begriffsbestimmung die jewei- lige chemische Zusammensetzung unberücksichtigt bleibt.
- 45 [0035] „Wachs“ ist - ähnlich wie „Harz“ - eine Sammelbezeichnung für eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonne- ner Stoffe, die in der Regel folgende Eigenschaften aufweisen: bei 20 °C knetbar, fest bis brüchig hart, grob- bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig, über 40 °C ohne Zersetzung schmelzend, schon wenig oberhalb des Schmelzpunkts verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend, stark temperaturabhängige Kon- sistenz und Löslichkeit und unter leichtem Druck polierbar. Ist in Grenzfällen bei einem Stoff mehr als eine der vorste- hend genannten Eigenschaften nicht erfüllt, so ist er kein Wachs im Sinne dieser Definition. Wachse unterscheiden sich von ähnlichen synthetischen oder natürlichen Produkten (z. B. Harzen, plastischen Massen usw.) hauptsächlich darin, daß sie in der Regel etwa zwischen 50 und 90 °C, in Ausnahmefällen auch bis zu etwa 200 °C, in den schmelzflüssigen, niedrigviskosen Zustand übergehen und praktisch frei von aschebildenden Verbindungen sind.
- 50 [0036] Ölverdickungsmittel sind Stoffe, die beispielsweise befähigt sind, flüssige Öle unter Bildung homogener, zäh- flüssiger und kolloidaler Lösungen aufzunehmen. Sie werden kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen während deren Herstellung bzw. Verarbeitung zugesetzt, um die Fettphase zu verdicken.
- 55 [0037] Wachse und/oder Ölverdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, welche dadurch charakterisiert sind, daß sie zusammen mit den anderen Ölkomponenten der erfindungsgemäßen Zubereitun-

gen (wie beispielsweise polare, flüssige Verbindungen, UV-Filter und deren Lösungsmittel usw.) eine bei Raumtemperatur pastöse (dickflüssige) und streichfähige Masse bilden, welche bei 20 °C eine Viskosität von mehr als 5000 mPa · s aufweist.

5 [0038] Erfindungsgemäß vorteilhaft sind z. B. natürliche Wachse tierischen und pflanzlichen Ursprungs, wie beispielsweise Bienenwachs, Chinawachs, Hummelwachs und andere Insektenwachse, insbesondere die nachstehend genannten.

[0039] Bienenwachs z. B. ist ein Ausscheidungsprodukt aus Drüsen der Honigbienen, das diese zum Bauen der Honigwaben verwenden. Gelbes (Cera flava), braunes oder rotes sogenanntes Rohwachs ist beispielsweise erhältlich, indem man die vom Honig durch Ausschleudern befreiten Waben schmilzt, die Schmelze von festen Verunreinigungen  
10 trennt und das so erhaltene Rohwachs erstarren läßt. Das Rohwachs kann durch Behandlung mit Oxidationsmitteln vollkommen weiß gebleicht werden (Cera alba).

[0040] Bienenwachs besteht aus dem in Alkohol leichtlöslichen Cerin, einem Gemisch aus Cerotinsäure  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$  und Melissinsäure  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{COOH}$  sowie aus einem Myricin genannten Ester-Gemisch aus ca. 70 Estern von  $\text{C}_{16}$ - bis  $\text{C}_{36}$ -Säuren und  $\text{C}_{24}$ -bis  $\text{C}_{38}$ -Alkoholen. Als wesentliche Bestandteile von Bienenwachs finden  
15 sich Myricylpalmitat, Myricylcerotinat und Paraffin.

[0041] Auch andere Insektenwachse wie beispielsweise Hummelwachs, Schellackwachs oder Chinawachs sind im wesentlichen Mischungen verschiedener Ester. Chinawachs z. B. wird in China und Japan von der auf der chinesischen Esche lebenden Wachsschildlaus (Coccus ceriferus) und den Schildlausarten Ceroplastes ceriferus und Ericerus pela abgeschieden bzw. erzeugt. Es wird von den Bäumen abgekratzt und durch Umschmelzen in kochendem Wasser  
20 gereinigt. Hauptbestandteil des Chinawachses ist der Cerotinsäureester des Cerylalkohols.

[0042] Schellackwachs wird aus Lac gewonnen, dem Sekret der weiblichen Lackschildläuse (Kerria lacca), welche in riesigen Kolonien (Lac ist abgeleitet von dem Hindi-Wort „Lakh“ für 100 000) auf Bäumen und Sträuchern im südasiatischen Raum (Indien, Burma, Südchina) leben. Das durch Lösemittel-Extraktion zugängliche Schellackwachs enthält  
als wesentliche Bestandteile Myricylalkohol, Melissinsäure und andere Wachsalkohole und -säuren bzw. deren Ester.

25 [0043] Auch Pflanzenwachse sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung. Vorzugsweise verwendbar sind Cuticularwachse niederer und höherer Pflanzen, Algen, Flechten, Moose und Pilze, wie beispielsweise Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Reiswachs, Zuckerrohrwachs, Fruchtwachse, z. B. Apfelwachs, Blütenwachse, Blattwachse von Nadelhölzern, Kaffeewachs, Flachswachs, Sesamwachs, Jojobaöl und dergleichen mehr.

30 [0044] Candelillawachse z. B. sind bräunliche bis gelblichbraune, harte wachsartige Massen, welche in lipophilen Lösemitteln löslich sind. Candelillawachs enthält ungeradzahlige aliphatische Kohlenwasserstoffe (ca. 42 %), Ester (ca. 39 %), Wachssäuren und Wachsalkohole. Gewonnen werden kann es beispielsweise aus den zerkleinerten, fleischigen Blättern einer stachellosen Wolfsmilchart (Euphorbia cerifera) durch Auskochen mit wäßriger Schwefelsäure.

[0045] Camaubawachs ist eine gelbliche, grünliche oder dunkelgraue Masse, welche in verschiedenen durch Auslese  
35 gewonnenen Qualitäten aus den Blättern der brasilianischen Fächerpalme Copernicia prunifera oder Camaubapalme (Camauba cerifera) gewonnen werden kann, indem beispielsweise der Wachsstaub von den angewelkten Wedeln gebürstet, geschmolzen, filtriert und nach dem Festwerden in Stücke gebrochen wird. Camaubawachs kann durch Bleichmittel aufgehellt werden. Es enthält ca. 85 % Ester, jeweils etwa 2-3 % freie Wachssäuren (Camauba-, Behen-, Lignocerin-, Melissin- und Cerotinsäure), langkettige Alkohole, Diole und gesättigte Kohlenwasserstoffe.

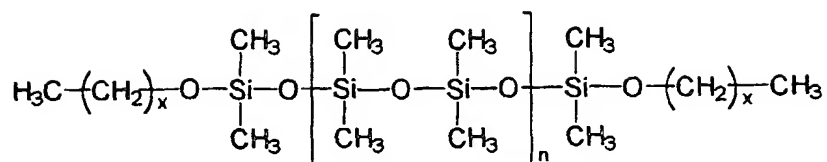
40 [0046] Japanwachs (auch: Japantalg oder Cera japonica) ist farbloses oder gelbliches, reines Pflanzenfett, das beispielsweise in Japan aus den Früchten eines baumförmigen Sumach-Gewächses (Rhus succedanea) durch Auskochen gewonnen werden kann. Hauptbestandteile des Japanwachses sind Palmitinsäureglycerinester sowie Ester der Japansäure (Heneicosandisäure,  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_4$ ), der Phellogensäure (Docosandisäure,  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_4$ ) und der Tricosandisäure ( $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{O}_4$ ).

45 [0047] Esparto-Wachs fällt als Nebenprodukt bei der Zellstoff- und Papierherstellung aus dem in Mittelmeerländern beheimateten Espartogras (Graminaceae) an. Es besteht zu ca. 15 bis 17 % aus Wachssäuren (z. B. Cerotin- und Melissinsäure), zu 20 bis 22 % aus Alkoholen und Kohlenwasserstoffen sowie zu 63 bis 65 % aus Estern.

[0048] Insbesondere vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise die unter den Handelsbezeichnungen Permulgin 1550 und Permulgin 4002 bei KOSTER KEUNEN und die unter den Handelsbezeichnungen  
50 Schellack Wachs 7302 L und Candellila Wachs 2039 L bei der KAHL Wachsraffinerie erhältlichen natürlichen Wachse.

[0049] Erfindungsgemäß vorteilhaft sind ferner chemisch modifizierte Wachse und synthetische Wachse. Bevorzugte modifizierte Wachse sind beispielsweise Bienenwachsester, insbesondere die unter den Handelsnamen BW Ester BW 67, BW Ester BW 80 bei KOSTER KEUNEN erhältlichen Alkylbienenwachse.

55 [0050] Bevorzugte synthetische Wachse sind beispielsweise das unter der Handelsbezeichnung Bienenwachskomponente B 85 bei SCHLICKUM erhältliche sowie Wachse auf Silikonbasis wie z. B. Dialkoxymethylpolysiloxane, welche sich durch die folgende Struktur auszeichnen



nen worin x eine Zahl zwischen 18 und 24 bedeutet. Insbesondere vorteilhaft ist das Behenoxy Dimethicon, für welches x aus der obigen Strukturformel 21 bedeutet und welches unter der Handelsbezeichnung Abil® Wax 2440 bei der Th. Goldschmidt AG erhältlich ist. Erfindungsgemäß bevorzugt ist ferner ein Wachs auf Silikonbasis, das unter der Handelsbezeichnung Siliconyl Beeswax bei KOSTER KEUNEN erhältlich ist.

**[0051]** Weitere vorteilhafte synthetische Wachse sind bestimmte Fettsäuren und/oder Fettsäuremischungen, beispielsweise C<sub>16-36</sub>-Fettsäuren, insbesondere solche, die unter der Handelsbezeichnung Syncrowax AW1C bei Croda GmbH erhältlich sind.

**[0052]** Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind außerdem Esterwachse, die Ester aus

1. einer gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Mono- und/oder Dicarbonsäure mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen und
2. einem gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkohol mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen darstellen.

Insbesondere vorteilhaft sind Esterwachse, die gewählt werden aus der im folgenden aufgelisteten Gruppe:

Esterwachs	Handelsname	erhältlich bei
Myristylmyristat	Cetiol MM	Henkel KGaA
Cetylpalmitat	Cutina CP	Henkel KGaA
C <sub>14-34</sub> Alkylstearat	Kesterwachs K 76 H	KOSTER KEUNEN
C <sub>20-40</sub> Dialkyldimerat	Kesterwachs K 80 D	KOSTER KEUNEN
Ditetracosanyldimerat	Kesterwachs K70D	KOSTER KEUNEN
C <sub>16-38</sub> Alkylhydroxystearoylstearat	Kesterwachs K80P	KOSTER KEUNEN
C <sub>20-40</sub> Alkylstearoylstearoylstearat	Kesterwachs K80P-VS	KOSTER KEUNEN
C <sub>20-40</sub> Alkylstearat	Kesterwachs K 82	KOSTER KEUNEN
Hydroxystearylhydroxystearat	Elfacos C26	AKZO NOBEL

**[0053]** Weiterhin vorteilhaft sind Ester des Glykols, insbesondere Glykolester der Lignocerinsäure (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>22</sub>COOH), der Cerotinsäure (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>24</sub>COOH) und/oder der Montansäure (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>26</sub>COOH). Ganz besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Glykolester der Montansäure (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>26</sub>COOH). Ein vorteilhaftes Glykolmontanat ist z.B. in einer Mischung mit Butylenglykolmontanat unter der Handelsbezeichnung Wax E Pharma bei der Firma Clariant erhältlich.

**[0054]** Es ist ferner vorteilhaft, die Wachskomponenten aus der Gruppe der Glyceride, insbesondere aus der Gruppe der Triglyceride zu wählen. Besonders vorteilhaft sind die im folgenden aufgelisteten Glyceride und Triglyceride:

Glycerid	Handelsname	erhältlich bei
C <sub>16-18</sub> Triglycerid	Cremeol HF-52-SPC	Aarhus Oliefabrik
Glycerylhydroxystearat	Naturchem GMHS	Rahn

(fortgesetzt)

Glycerid	Handelsname	erhältlich bei
Hydrierte Coco-Glyceride	Softisan 100	Hüls AG
Caprylic/Capric/Isostearic/Adipic Triglycerid	Softisan 649	Dynamit Nobel
C <sub>18-36</sub> Triglycerid	Syncrowax HGLC	Croda GmbH
Glyceryltribehenat	Syncrowax HRC	Croda GmbH
Glyceryl-tri-(12-hydroxystearat)	Thixcin R	Rheox / NRC
Hydriertes Ricinusöl	Cutina HR	Henlek KGaA
C <sub>16-24</sub> Triglycerid	Cremeol HF-62-SPC	Aarhus Oliefabrik

15 [0055] Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch Sheabutter, auch Karitéfett oder Galambutter genannt (CAS-Nr. 68920-03-6). Sheabutter ist das Fett der Samen bzw. Kerne der Familie der Sapotaceae angehörenden Pflanze Butyrospermum Parkii, das zu etwa 34 bis 45 Gew.-% aus festen Fettsäuren (vornehmlich Stearinsäure) und zu etwa 50 bis 60 Gew.-% aus flüssigen Fettsäuren (vornehmlich Ölsäure enthaltend) besteht.

20 [0056] Die Wachse werden erfindungsgemäß ferner vorzugsweise aus der Gruppe der gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Fettalkohole mit 14 bis 40 Kohlenstoffatomen gewählt, besonders bevorzugt sind Behenylalkohol (C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>OH), Cetearylalkohol [eine Mischung aus Cetylalkohol (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH) und Stearylalkohol (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH)], Cetylarchidol [2-Hexadecyl-1-Eicosanol (C<sub>36</sub>H<sub>73</sub>OH),] und/oder 2-Tetradecyloctadecanol (C<sub>32</sub>H<sub>65</sub>OH). Vorteilhafte Ausführungsformen der beiden letztgenannten Fettalkohole sind unter den Handelsnamen Isofol 36 und Isofol 32 bei Condea erhältlich.

25 [0057] Ölverdickungsmittel werden im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise gewählt aus der Gruppe der Metallseifen. Metallseifen sind die Salze höherer Fett-, Harz- und Naphthensäuren (Stearate, Palmitate, Oleate, Linoleate, Resinate, Laurate, Octanoate, Ricinoleate, 12-Hydroxystearate, Naphthenate, Tallate und dergleichen) mit Ausnahme der Natrium- und Kaliumsalze, also z. B. die Salze der Metalle Aluminium, Barium, Calcium, Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Lithium, Magnesium, Mangan, Nickel, Blei, Zinn, Strontium, Zink.

30 [0058] Natürlich weiß der Fachmann, daß es unter den Metallseifen einige gibt, die grundsätzlich für die Verwirklichung der vorliegenden Erfindung geeignet wären, auf die aber dennoch wegen bedenklicher Wirkung auf die Haut oder sonstiger Begleitumstände verzichtet werden sollte. Nach dem CIR-Panel, einem Gremium, das überprüft, ob für Stoffe, die in der kosmetischen Industrie eingesetzt werden, ausreichende Toxizitätsdaten vorliegen (CIR: Cosmetic Ingredient Review), sind beispielsweise Lithium-, Aluminium-, Calcium- und Zinkstearat in den Dosen, die üblicherweise zur Herstellung kosmetischer Mittel verwendet werden, als unbedenklich anzusehen. Magnesiumstearat genügt neben den Anforderungen verschiedener Arzneimittelregelwerke auch den Ansprüchen, die die Lebensmittelqualität setzt.

40 [0059] Der Einfachheit halber wird zur eindeutigen Unterscheidung zwischen kosmetisch bedenklichen und unbedenklichen Stoffen auf die einschlägigen Regelwerke verwiesen (z. B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz, amtliches Arzneibuch, Veröffentlichungen des CIR-Panel usw.).

[0060] Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Aluminiumstearat und Magnesiumstearat.

45 [0061] Ferner vorteilhaft werden das oder die Ölverdickungsmittel gewählt aus der Gruppe der Schichtsilikate, insbesondere aus der Gruppe der Bentonite und Hektorite. Bentonite sind Tone und Gesteine, die Smektiten, vor allem Montmorillonit, als Hauptminerale enthalten. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind modifizierte Bentonite und Hektorite, beispielsweise solche, deren Organophilie durch Umsetzung mit quaternären Ammonium-Verbindungen erhöht wurde. Diese Arten von Bentoniten werden auch als organophile Bentonite oder auch Bentone bezeichnet. Ganz besonders bevorzugt sind Stearalkoniumhektorit, ein Reaktionsprodukt aus Hektorit und Stearalkoniumchlorid (Benzoldimethylstearylammoniumchlorid), und Quaternium-18 Hektorit, ein Reaktionsprodukt aus Hektorit und einem quaternären Ammoniumsalz, welche z. B. unter den Handelsbezeichnungen Bentone 27 und

50 Bentone 38 bei Nordmann & Rassmann erhältlich sind.

[0062] Die Gesamtmenge an einem oder mehreren Wachsen und/oder Ölverdickungsmitteln in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,5 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

55 [0063] Es ist ferner vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, wenn die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen weitere Hilfsstoffe enthalten, die zur Verminderung oder Verhinderung eines stumpfen oder trockenen Hautgefühls nach deren Auftragen beitragen können, wobei der hauptsächliche Zweck dieser Stoffe ein anderer sein kann. Vorzugsweise werden diese Stoffe beispielsweise gewählt aus der Gruppe der unsymmetrisch substituierten s-Triazinderivate, der Cyclodextrine, der Filmbildner und der polymeren Moisturizer, wobei diese Stoffe sowohl einzeln als auch im Gemisch

vorliegen können.

[0064] Die kosmetischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen können zusätzlich beispielsweise noch dadurch verbessert werden, daß in der Ölphase auch Öle eingesetzt werden, welche eine Viskosität haben, die kleiner als 30 mPa · s, insbesondere kleiner als 20 mPa · s ist (bestimmt mit einem Rheometer der Firma Contraves (Rheomat 108E) bei einem Schergefälle von 500/s und einer Temperatur von 25 °C).

#### Mikrofeine Partikel:

[0065] Der amphiphile Charakter der erfindungsgemäßen mikrofeinen Partikel zeigt sich beispielsweise darin, daß diese sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind.

[0066] Es ist vorteilhaft, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten Partikel zwischen 1 nm und 200 nm, besonders vorteilhaft zwischen 5 nm und 100 nm zu wählen.

[0067] Es ist ferner vorteilhaft, die Konzentration aller erfindungsgemäßen amphiphilen Partikel größer als 0,1 Gew.-%, besonders vorteilhaft zwischen 0,1 Gew.-% und 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, zu wählen.

[0068] Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle Partikel, die geeignet sind, Pickering-W/O-Emulsionen bzw. Pickering-O/W-Emulsionen zu stabilisieren. Im wesentlichen unerheblich für die vorliegende Erfindung ist es, in welcher der gegebenenfalls natürlich vorkommenden Modifikationen die Partikel vorliegen.

[0069] Vorzugsweise werden zur Stabilisierung der Pickering-Emulsionen unbehandelte, nahezu reine Pigmentpartikel verwendet, insbesondere solche, welche auch als Farbstoff in der Lebensmittelindustrie und/oder als Absorber von UV-Strahlung in Sonnenschutzmitteln verwendet werden können. Vorteilhaft sind beispielsweise die bei der Firma Merck erhältlichen Zinkoxid-Pigmente sowie solche, die unter den Handelsbezeichnungen Zinkoxid neutral bei Haarmann & Reimer oder NanoX von der Harcros Chemical Group erhältlich sind.

[0070] Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden ebenfalls vorteilhaft durch anorganische Pigmente stabilisiert, die oberflächlich wasserabweisend behandelt („gecoatet“) sind, wobei gleichzeitig der amphiphile Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

[0071] Ein solches Verfahren, das im folgenden am Beispiel von Titandioxid beschrieben wird, besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Besonders vorteilhaft sind TiO<sub>2</sub>-Pigmente, beispielsweise die mit Aluminiumstearat beschichteten, unter der Handelsbezeichnung MT 100 T bei der Firma TAYCA erhältlichen.

[0072] Eine weitere vorteilhafte Beschichtung der anorganischen Pigmente besteht aus Dimethylpolysiloxan (auch: Dimethicon), einem Gemisch vollmethylierter, linearer Siloxanpolymere, die endständig mit Trimethylsiloxy-Einheiten blockiert sind. Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Zinkoxid-Pigmente, die auf diese Weise beschichtet werden.

[0073] Vorteilhaft ist ferner eine Beschichtung der anorganischen Pigmente mit einem Gemisch aus Dimethylpolysiloxan, insbesondere Dimethylpolysiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 350 Dimethylsiloxan-Einheiten, und Silicagel, welches auch als Simethicone bezeichnet wird. Es ist insbesondere von Vorteil, wenn die anorganischen Pigmente zusätzlich mit Aluminiumhydroxid bzw. Aluminiumoxidhydrat (auch: Alumina, CAS-Nr.: 1333-84-2) beschichtet sind. Besonders vorteilhaft sind Titandioxide, die mit Simethicone und Alumina beschichtet sind, wobei die Beschichtung auch Wasser enthalten kann. Ein Beispiel hierfür ist das unter dem Handelsnamen Eusolex T2000 bei der Firma Merck erhältliche Titandioxid.

[0074] Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung einer Mischung verschiedener Pigmenttypen sowohl innerhalb eines Kristalls, beispielsweise als Eisenmischoxid, als auch durch Kombination mehrerer Pigmenttypen innerhalb einer Zubereitung.

[0075] Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen ferner durch Bornitridpartikel stabilisiert, beispielsweise durch die im folgenden aufgelisteten Bornitride:

Handelsname	erhältlich bei
Boron Nitride Powder	Advanced Ceramics



(fortgesetzt)

Handelsname	erhältlich bei
Boron Nitride Powder	Sintec Keramik
Ceram Blanche	Kawasaki
HCST Boron Nitride	Stark
Très BN®	Carborundum
Wacker-Bornitrid BNP	Wacker-Chemie

[0076] Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten Bornitridpartikel kleiner als 20 µm, besonders vorteilhaft kleiner als 15 µm zu wählen.

[0077] Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden ebenfalls vorteilhaft durch Bornitridpartikel stabilisiert, die oberflächlich wasserabweisend behandelt („gecoatet“) sind, wobei gleichzeitig der amphiphile Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll.

[0078] Eine vorteilhafte Beschichtung der Bornitridpartikel besteht aus Dimethylpolysiloxan (Dimethicon). Vorteilhaft sind beispielsweise die bei der Firma Carborundum unter der Handelsbezeichnung Très BN® UHP 1106 erhältlichen, mit Dimethicon behandelten Bornitridpartikel.

[0079] Vorteilhaft ist ferner eine Beschichtung der Bornitridpartikel mit Polymethylhydrogensiloxan, einem linearen Polysiloxan, welches auch als Methicone bezeichnet wird. Vorteilhafte, mit Methicone behandelte Bornitridpartikel sind beispielsweise die bei der Firma Carborundum unter der Handelsbezeichnung Très BN® UHP 1107 erhältlichen.

[0080] Es ist ferner vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen durch mikrofeine Polymerpartikel zu stabilisieren.

[0081] Vorteilhafte mikrofeine Polymerpartikel sind im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise Polycarbonate, Polyether, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamide, Polyacrylate und dergleichen mehr.

[0082] Erfindungsgemäß vorteilhaft sind beispielsweise mikrofeine Polyamid-Partikel, welche unter der Handelsbezeichnung SP-500 bei der Firma TORAY erhältlich sind. Ferner vorteilhaft sind Polyamid 6- (auch: Nylon 6) bzw. Polyamid 12- (auch: Nylon 12) Partikel. Polyamid 6 ist das aus ε-Aminocapronsäure (6-Aminohexansäure) oder ε-Caprolactam aufgebaute Polyamid [Poly(ε-caprolactam)], und Polyamid 12 ist ein Poly(ε-laurinlactam) aus ε-Launinlactam. Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Orgasol® 1002 (Polyamid 6) und Orgasol® 2002 (Polyamid 12) von der Firma ELF ATO-CHEM.

[0083] Weitere vorteilhafte Polymerpartikel sind mikrofeine Polymethacrylate. Solche Partikel sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung POLYTRAP® bei der Firma DOW CHEMICAL erhältlich.

[0084] Es ist insbesondere vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, wenn die verwendeten mikrofeinen Polymerpartikel oberflächlich beschichtet sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen Schicht versehen werden. Vorteilhafte Beschichtungen bestehen beispielsweise aus TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> oder auch weiteren Polymeren, wie beispielsweise Polymethylmethacrylat.

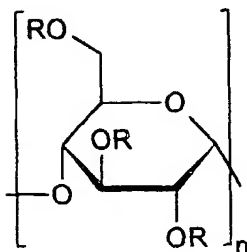
[0085] Besonders vorteilhafte mikrofeine Polymerpartikel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner nach dem in der US-Patentschrift 4,898,913 beschriebenen Verfahren zur hydrophilen Beschichtung hydrophober Polymerpartikel erhältlich.

[0086] Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten mikrofeinen Polymerpartikel kleiner als 100 µm, besonders vorteilhaft kleiner als 50 µm zu wählen. Dabei ist es im wesentlichen unerheblich, in welcher Form (Plättchen, Stäbchen, Kügelchen etc.) die verwendeten Polymerpartikel vorliegen.

[0087] Desweiteren ist es vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen durch modifizierte Polysaccharide zu stabilisieren.

[0088] Modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise durch Umsetzung von Stärke mit mono-, bi- oder polyfunktionellen Reagenzien bzw. Oxidations-Mitteln in weitgehend polymeranalog verlaufenden Reaktionen erhältlich.

[0089] Solche Reaktionen basieren im wesentlichen auf Umwandlungen der Hydroxy-Gruppen der Polyglucane durch Veretherung, Veresterung oder selektive Oxidation. Dabei entstehen z. B. Sogenannte Stärkeether und Stärkeester der allgemeinen Strukturformel

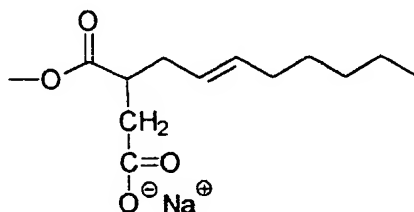


Strukturformel (I)

worin R beispielsweise ein Wasserstoff und/oder einen Alkyl- und/oder Aralkylrest (im Fall der Stärkeether) oder ein Wasserstoff und/oder einen organischen und/oder anorganischen Säure-Rest (im Fall der Stärkeester) darstellen kann. Stärkeether und Stärkeester sind vorteilhafte modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfindung.

**[0090]** Besonders vorteilhafte Stärkeether sind z. B. solche, die durch Veretherung von Stärke mit Tetramethylolacetyldiharnstoff erhältlich sind und welche als Amylum non mucilaginosum (nicht quellende Stärke) bezeichnet werden.

**[0091]** Insbesondere vorteilhaft sind ferner Stärkeester und deren Salze, beispielsweise die Natrium- und/oder Aluminiumsalze niedrigsubstituierter Halbestere der Stärke, insbesondere Natrium Stärke n-Octenylsuccinat der Strukturformel (I), worin R sich durch die folgende Struktur auszeichnet



und welches z. B. unter der Handelsbezeichnung Amiogum® 23 bei der Firma CERESTAR erhältlich ist sowie Aluminium Stärke Octenylsuccinate, insbesondere die unter den Handelsbezeichnungen Dry Flo® Elite LL und Dry Flo® PC bei der Firma CERESTAR erhältlichen.

**[0092]** Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten modifizierten Polysaccharide kleiner als 20 µm, besonders vorteilhaft kleiner als 15 µm zu wählen.

**[0093]** Die Liste der genannten modifizierten Polysaccharide, die erfindungsgemäße Pickering-Emulsionen stabilisieren können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen, sowohl chemischer als auch physikalischer Natur erhältlich.

**[0094]** Die vorstehend genannten amphiphilen Partikel eignen sich hervorragend sowohl zur Stabilisierung von W/O-Pickering-Emulsionen als auch zur Stabilisierung von O/W-Pickering-Emulsionen. Nachfolgend werden erfindungsgemäße mikrofeine Partikel genannt, welche vorteilhaft insbesondere einen der beiden Emulsionstypen W/O bzw. O/W stabilisieren.

#### W/O-Pickering-Emulsionen:

**[0095]** Der Wasserphasenanteil der erfindungsgemäßen W/O-Pickering-Emulsionen wird vorzugsweise aus dem Bereich von 0,5 bis 75 Gew. % gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierungen.

**[0096]** Vorteilhaft zur Stabilisierung von W/O-Pickering-Emulsionen sind insbesondere auch Magnesiumsilicate (auch: Talkum), beispielsweise die unter der Handelsbezeichnung Talkum Micron bei der Firma Grolmann erhältlichen.

#### O/W-Pickering-Emulsionen:

**[0097]** Der Fettphasenanteil der erfindungsgemäßen O/W-Pickering-Emulsionen wird vorzugsweise aus dem Bereich von 0,5 bis 75 Gew. % gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierungen.

[0098] Besonders vorteilhaft zur Stabilisierung von O/W-Pickering-Emulsionen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung auch unbehandelte, nahezu reine Pigmentpartikel, beispielsweise Titandioxid-Pigmente, insbesondere solche, die unter der Handelsbezeichnung KRONOS® 1171 (TiO<sub>2</sub>) von der Firma Kronos Titan erhältlich sind.

[0099] O/W-Pickering-Emulsionen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung ferner besonders vorteilhaft durch Metalloxydpartikel stabilisiert, die mit Aluminiumhydroxid und/oder Siliziumdioxid überzogen („gewatet“) sind. Vorteil-  
5 hafte Ausführungsformen sind beispielsweise Titandioxidpartikel, die unter dem Namen EUSOLEX® TA bei der Firma Merck erhältlich sind.

[0100] Es ist ferner vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, die erfindungsgemäßen mikrofeinen Partikel mit weiteren amphiphilen Partikeln zu kombinieren, welche gegebenenfalls auch zur Stabilisierung der Pickering-Emulsionen beitra-  
10 gen können.

[0101] Solche Partikel sind beispielsweise Titandioxidpigmente, die mit Octylsilanol beschichtet sind, und/oder Silici-  
umdioxydpartikel, die oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Geeignete Siliciumdioxydpartikel sind beispiels-  
weise sphärische Polyalkylsilsesquioxan-Partikel, wie sie in der Europäischen Offenlegungsschrift 0 686 391 erwähnt  
werden. Solche Polyalkylsilsesquioxan-Partikel sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Aerosil R972  
15 und Aerosil 200V bei der Firma Degussa erhältlich. Geeignete Titandioxidpartikel sind unter der Handelsbezeichnung T805 ebenfalls bei der Firma Degussa erhältlich.

[0102] Die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen können als Grundlage für kosmetische oder dermatologische  
Formulierungen dienen. Diese können wie üblich zusammengesetzt sein und beispielsweise zur Behandlung und der  
Pflege der Haut, als Lippenpflegeprodukt, als Deoprodukt und als Schmink- bzw. Abschminkprodukt in der dekorativen  
20 Kosmetik oder als Lichtschutzpräparat dienen. Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und der-  
matologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut in ausreichender Menge aufgebracht.

[0103] Entsprechend können kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorlie-  
genden Erfindung, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcreme, Reinigungsmilch,  
Sonnenschutzlotion, Nährcreme, Tages- oder Nachtcreme usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die  
25 erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

[0104] Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe  
enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide,  
Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Ver-  
dickungsmittel, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere  
30 übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere,  
Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösemittel oder Silikonderivate.

[0105] Erfindungsgemäße Pickering-Emulsionen können auch Verdickungsmittel enthalten, um die taktilen Eigen-  
schaften der Emulsion zu verbessern.

[0106] Insbesondere können die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen auch Antioxidantien enthalten. Erfin-  
dungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeig-  
neten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.  
35

[0107] Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histi-  
din, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Car-  
nosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin,  
40 Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydrolipon-  
säure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin  
und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Chole-  
steryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und  
deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B.  
45 Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr gerin-  
gen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitin-  
säure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure,  
Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren  
Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren  
50 Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Deri-  
vate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes,  
Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butyl-  
hydroxyanisol, Nordihydroguajakarzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren  
Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Seien und dessen Derivate (z.B.  
55 Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigne-  
ten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

[0108] Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den erfindungsgemäßen  
Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 -

10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

[0109] Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

5 [0110] Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

[0111] Günstig sind auch kosmetische und dermatologische Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese mindestens eine UV-A-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UV-B-Filtersubstanz und/oder mindestens ein weiteres anorganisches Pigment aus der Gruppe der Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind.

10 [0112] Es ist aber auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden beispielsweise in Tagescrèmes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.

[0113] Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UV-B-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen.

[0114] Enthalten die erfindungsgemäßen Emulsionen UV-B-Filtersubstanzen, können diese öllöslich oder wasserlöslich sein. Erfindungsgemäß vorteilhafte öllösliche UV-B-Filter sind z.B.:

- 25 - 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylster,
- 30 - Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester,
- hinsichtlich der C<sub>3</sub>-Achse des Triazingrundkörpers symmetrisch Triazinderivate, vorzugsweise 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoessäure-tris(2-ethylhexylester),
- 35 - Benzotriazolderivate, vorzugsweise 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol)
- sowie an Polymere gebundene UV-Filter.

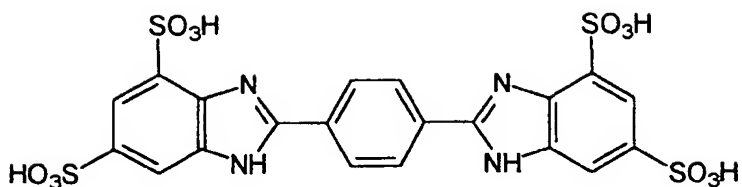
40 [0115] Vorteilhafte wasserlösliche UV-B-Filter sind z.B.:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- 45 - Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornyliden-methyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze.

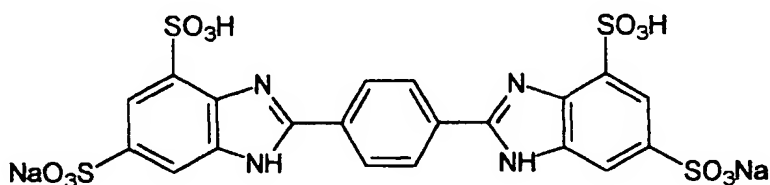
[0116] Die Liste der genannten UV-B-Filter, die in den erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

[0117] Es kann auch von Vorteil sein, in erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen UV-A-Filter zu verwenden, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion.

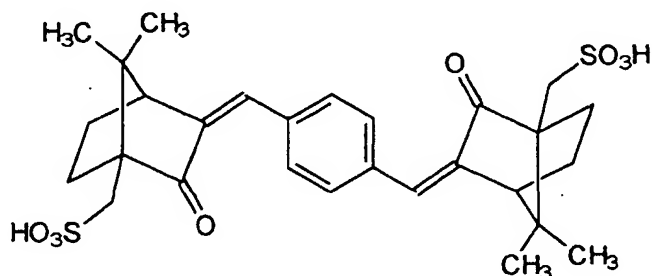
55 [0118] Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind die Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3',5,5'-tetrasulfonsäure:



und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenyl-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz:



sowie das 1,4-Di(2-oxo-10-sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfato-Verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird und sich durch die folgende Struktur auszeichnet:



[0119] Auch Zubereitungen, die UV-A-Filter enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UV-B-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

45 [0120] Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen außerdem als Grundlage für kosmetische Desodorantien bzw. Antitranspirantien eingesetzt werden, so daß die vorliegende Erfindung in einer besonderen Ausführungsform Pickering-Emulsionen als Grundlage für kosmetische Desodorantien betrifft.

[0121] Kosmetische Desodorantien dienen dazu, Körpergeruch zu beseitigen, der entsteht, wenn der an sich geruchlose frische Schweiß durch Mikroorganismen zersetzt wird. Den üblichen kosmetischen Desodorantien liegen unterschiedliche Wirkprinzipien zugrunde.

50 [0122] In sogenannten Antitranspirantien kann durch Adstringentien - vorwiegend Aluminiumsalze wie Aluminiumhydroxychlorid (Aluchlorhydrat) - die Bildung des Schweißes reduziert werden.

[0123] Durch die Verwendung antimikrobieller Stoffe in kosmetischen Desodorantien kann die Bakterienflora auf der Haut reduziert werden. Dabei sollten im Idealfalle nur die Geruch verursachenden Mikroorganismen wirksam reduziert werden. Der Schweißfluß selbst wird dadurch nicht beeinflusst, im Idealfalle wird nur die mikrobielle Zersetzung des Schweißes zeitweilig gestoppt.

55 [0124] Auch die Kombination von Adstringentien mit antimikrobiell wirksamen Stoffen in ein und derselben Zusammensetzung ist gebräuchlich.

[0125] Alle für Desodorantien bzw. Antitranspirantien gängigen Wirkstoffe können vorteilhaft genutzt werden, beispielsweise Geruchsüberdecker wie die gängigen Parfümbestandteile, Geruchsabsorber, beispielsweise die in der Patentoffenlegungsschrift DE-P 40 09 347 beschriebenen Schichtsilikate, von diesen insbesondere Montmorillonit, Kaolinit, Illit, Beidellit, Nontronit, Saponit, Hektorit, Bentonit, Smectit, ferner beispielsweise Zinksalze der Ricinolsäure. Keimhemmende Mittel sind ebenfalls geeignet, in die erfindungsgemäßen W/O-Emulsionsstifte eingearbeitet zu werden. Vorteilhafte Substanzen sind zum Beispiel 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Irgasan), 1,6-Di-(4-chlorphenylbiguanido)-hexan (Chlorhexidin), 3,4,4'-Trichlorcarbanilid, quaternäre Ammoniumverbindungen, Nelkenöl, Minzöl, Thymianöl, Triethylcitrat, Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2'6,10-dodecatriän-1-ol) sowie die in den Patentoffenlegungsschriften DE-37 40 186, DE-39 38 140, DE-42 04 321, DE-42 29 707, DE-43 09 372, DE-44 11 664, DE-195 41 967, DE-195 43 695, DE-195 43 696, DE-195 47 160, DE-196 02 108, DE-196 02 110, DE-196 02 111, DE-196 31 003, DE-196 31 004 und DE-196 34 019 und den Patentschriften DE-42 29 737, DE-42 37 081, DE-43 24 219, DE-44 29 467, DE-44 23 410 und DE-195 16 705 beschriebenen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen. Auch Natriumhydrogencarbonat ist vorteilhaft zu verwenden.

[0126] Die Liste der genannten Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

[0127] Die Menge der Antitranspirantien bzw. Desodorantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

[0128] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Die Zahlenwerte in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitungen.

Beispiele:						
	1	2	3	4	5	6
	W/O	W/O	W/O	O/W	O/W	O/W
Titandioxid (Eusolex T2000)	2	4	6	3	5	2
Zinkoxid	5		4			4
Titandioxid (Titandioxid T805)			2			
Silica (Aerosil R972)		1	0,5			
Talkum (Talkum Micron)		0,5				
Bornitrid		2				
Natrium Maisstärke n-Octenylsuccinat				0,5		1
Hydroxystearylhydroxystearat (Elfacos C26)	2		2			
C <sub>20-40</sub> Alkylstearat (Kesterwachs K82)	1	1				2
C <sub>16-38</sub> Alkyl-Hydroxystearoylstearat (Kesterwachs K80P)		2		3		5
Behenoxy Dimethicon (Abil Wax 2440)			5		5	
Polysobuten (Rewopal PIB 1000)	5					
Caprylic/Capric Triglycerid	5	5	5	20	20	20
Octyldodecanol	5		5	15		15
Mineralöl	10			10		20
Butylenglykol Caprylat/Caprat		10	10		20	7
C <sub>12-15</sub> Alkylbenzoat	10	10	10	5	15	
Dimethicon		2	3			
Dicaprylyl Ether (Cetiol OE)				5		

(fortgesetzt)

Beispiele:						
	1	2	3	4	5	6
	W/O	W/O	W/O	O/W	O/W	O/W
Hydriertes Polyisobuten (Polysynlan)	2					
Methylbenzyliden Campher		3			4	
Octytriazon		1			4	
Dibenzoylmethan		2			2	
Diöctyl Butamido Triazon		2				
(UVASORB HEB)						
Konservierung	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Glycerin	5	10	3	5	5	5
Biosaccharid Gel (Fucogel 1000)			5			
Hyaluronsäure					0,5	
NaCl	1		1			
MgSO <sub>4</sub>		0,5				
Phenylbenzimidazol Sulfonsäure		1			2	
Carbomer (Carbopol 981)				0,1		
Xanthan Gum				0,3		
Cellulose Gum (Natrosol Plus 330 CS)			0,1			
NaOH 45%		0,3		0,1	0,7	
EDTA-Lösung		1			1	
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

### Patentansprüche

1. Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthaltend

- (1) eine Ölphase, die mindestens ein Wachs und/oder ein Ölverdickungsmittel enthält,  
 (2) eine Wasserphase,  
 (3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die

- a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die  
 b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen und sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind und die  
 c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind, und

- (4) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren.

2. Pickering-Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie emulgatorfrei sind.

3. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der verwendeten Partikel zwischen 0,1 Gew.-% und 30 Gew.-% ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

4. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Partikeldurchmesser der verwendeten Partikel zwischen 5 nm und 100 nm liegt.

5. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Partikel gewählt werden aus der Gruppe bestehend aus amphiphilen Metalloxiden, Bornitrid, mikrofeinen Polymerpartikeln und modifizierten Polysacchariden, wobei die Partikel sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen können.
- 5 6. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Partikel oberflächlich wasserabweisend behandelt sind, wobei der amphiphile Charakter der Partikel gebildet wird bzw. erhalten bleibt.
- 10 7. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an einem oder mehreren Wachsen und/oder Ölverdickungsmitteln in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen aus dem Bereich von 0,5 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-% gewählt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.
- 15 8. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wachse und/oder Ölverdickungsmittel zusammen mit den anderen Ölkomponenten der Zubereitungen eine bei Raumtemperatur pastöse und streichfähige Masse bilden, welche bei 20 °C eine Viskosität von mehr als 5000 mPa · s aufweist.
- 20 9. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Wachse aus der Gruppe der natürlichen und/oder synthetischen, modifizierten und/oder nicht modifizierten Wachse gewählt werden.
- 25 10. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Ölverdickungsmittel aus der Gruppe der Metallseifen und/oder aus der Gruppe der Schichtsilikate gewählt werden.
11. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie Hilfsstoffe enthalten, die zur Verminderung oder Verhinderung eines stumpfen oder trockenen Hautgefühls nach deren Auftragen beitragen können.
- 30 12. Verwendung von mindestens einem Wachs und/oder Ölverdickungsmittel in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung zur Verminderung oder Verhinderung eines stumpfen oder trockenen Hautgefühls nach deren Anwendung.
- 35 13. Verwendung von mindestens einem Wachs und/oder Ölverdickungsmittel zur Stabilisierung einer kosmetischen oder dermatologischen Pickering-Emulsion.

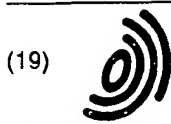
40

45

50

55





(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 987 002 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
24.10.2001 Patentblatt 2001/43

(51) Int Cl.7: **A61K 7/00**, A61K 7/32,  
A61K 7/42, A61K 7/48,  
A61K 9/10

(43) Veröffentlichungstag A2:  
22.03.2000 Patentblatt 2000/12

(21) Anmeldenummer: 99116870.9

(22) Anmeldetag: 06.09.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder: **Belersdorf Aktiengesellschaft**  
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:  
• **Gers-Barlag, Heinrich, Dr.**  
25495 Kummerfeld (DE)  
• **Müller, Anja**  
23843 Rümpel (DE)

(30) Priorität: 18.09.1998 DE 19842730

### (54) Emulgatorfreie feindisperse Systeme vom Typ Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl

(57) Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthaltend

- (1) eine Ölphase, die mindestens ein Wachs und/oder ein Ölverdickungsmittel enthält,
- (2) eine Wasserphase,
- (3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die

- a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die
- b) sowohl hydrophile als auch lipophile

Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen und sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind und die  
c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind und

(4) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren.

EP 0 987 002 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 11 6870

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 804 167 A (SCHÖNROCK, U. ET AL.) 8. September 1998 (1998-09-08) * Spalte 5, Zeile 60-67; Ansprüche 1-5 *	1,2,5, 8-10	A61K7/00 A61K7/32 A61K7/42 A61K7/48 A61K9/10
X	DE 44 25 268 A (BEIERSDORF) 18. Januar 1996 (1996-01-18) * Spalte 6, Zeile 21-31; Ansprüche *	1,2,5, 8-10	
A	EP 0 610 926 A (BEIERSDORF) 17. August 1994 (1994-08-17) * Seite 4, Zeile 8-12; Ansprüche 1-4 *	1,2,8-10	
A	FR 2 686 510 A (L'OREAL) 30. Juli 1993 (1993-07-30) * Ansprüche 1,12,13,18; Beispiel 2 *	1,8-10	
A	EP 0 456 460 A (UNILEVER) 13. November 1991 (1991-11-13) * Seite 10, Zeile 14-20; Anspruch 1; Beispiel 6 *	1,8,9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			A61K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>BERLIN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>31. August 2001</b>	
		Prüfer <b>Beyss, E</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		8 : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (F04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 6870

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5804167 A	08-09-1998	DE 19539428 A	30-04-1997
		EP 0770379 A	02-05-1997
		JP 9124452 A	13-05-1997
DE 4425268 A	18-01-1996	WO 9602223 A	01-02-1996
		EP 0771185 A	07-05-1997
		US 5833951 A	10-11-1998
EP 610926 A	17-08-1994	DE 4303983 A	18-08-1994
		AT 150961 T	15-04-1997
		AT 167392 T	15-07-1998
		WO 9417779 A	18-08-1994
		DE 59402307 D	07-05-1997
		DE 59406277 D	23-07-1998
		WO 9417780 A	18-08-1994
		EP 0683661 A	29-11-1995
		EP 0683662 A	29-11-1995
		ES 2101503 T	01-07-1997
		ES 2118381 T	16-09-1998
		JP 8506327 T	09-07-1996
		JP 8506574 T	16-07-1996
		US 5788952 A	04-08-1998
		US 5725844 A	10-03-1998
FR 2686510 A	30-07-1993	AT 136772 T	15-05-1996
		CA 2106479 A	28-07-1993
		DE 69302231 D	23-05-1996
		DE 69302231 T	07-11-1996
		EP 0577817 A	12-01-1994
		ES 2086931 T	01-07-1996
		WO 9314742 A	05-08-1993
		GR 3020195 T	30-09-1996
		JP 6506487 T	21-07-1994
		US 5942213 A	24-08-1999
EP 456460 A	13-11-1991	IN 172457 A	14-08-1993
		AT 104543 T	15-05-1994
		AU 636029 B	08-04-1993
		AU 7640791 A	14-11-1991
		CA 2041961 A	11-11-1991
		DE 69101734 D	26-05-1994
		DE 69101734 T	04-08-1994
		DK 456460 T	08-08-1994
		ES 2052333 T	01-07-1994
		GB 2243781 A,B	13-11-1991
		JP 6016527 A	25-01-1994

EPO FORM P461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**